



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 47 693 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**B 01 J 8/06**

②① Aktenzeichen: 100 47 693.7  
②② Anmeldetag: 25. 9. 2000  
④③ Offenlegungstag: 11. 4. 2002

**DE 100 47 693 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Olbert, Gerhard, 69221 Dossenheim, DE; Hammon,  
Ulrich, Dr., 68165 Mannheim, DE; Corr, Franz, 67067  
Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zur Verlängerung der Standzeit von Katalysatoren  
⑤⑦ Verfahren zum Verlängern der Standzeit von Katalysatoren für eine partielle Oxidation in Rohrbündelreaktoren, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Kontaktrohren und im Bereich des Rohrbodens und im Bereich zwischen Rohrboden und Gaseintritts- und/oder -austrittshaube eine Schüttung aus einem Inertmaterial verwendet.

**DE 100 47 693 A 1**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verlängerung der Standzeit von Katalysatoren in Rohrbündelreaktoren und Behälter zum Stabilisieren einer Inertmaterialschüttung gegen Verwehung.

[0002] Rohrbündelreaktoren werden verwendet für Verfahren für hochexotherme, temperaturempfindliche Reaktionen (siehe z. B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> ed, 1999 Electronic Release. Kapitel: Catalysis and Catalysts-Reactors for Two-Phase Systems) und sind analog auch für endotherme Verfahren einsetzbar.

[0003] Rohrbündelreaktoren weisen ein innerhalb eines Reaktormantels von einem im Kreislauf gepumpten Wärmeträger, z. B. Wasser, Wärmeträgeröle oder eutektische Salzgemische, umspültes Kontaktrohrbündel, das sich zwischen einem reaktionsgaseintrittsseitigen und einem reaktionsgasaustrittsseitigen Rohrboden erstreckt, sowie die beiden Rohrböden stirnseitig überspannende Gaseintrittsgende Prozeßgas, im allgemeinen ein Gasgemisch, wird über die Gaseintrittshaube in die Katalysatormasse enthaltenden Kontaktrohre eingeleitet und nach Passieren derselben über die Gasaustrittshaube aus dem Reaktor abgeführt. Dabei kann sich der Gaseintritt oberseitig oder unterseitig befinden und der Wärmeträger gesamtheitlich gesehen im Gleich- oder Gegenstrom in Bezug auf den Prozeßgasstrom durch den Reaktor hindurchtreten. Auch kann der Reaktor mehrstufig ausgebildet sein.

[0004] Gewöhnlich wird der Prozeßgasstrom aus zwei oder mehreren erst kurz vor Eintritt in den Reaktor, d. h. dessen Gaseintrittshaube, zusammengeführten Stoffströmen erhalten. Dabei kann es, vor allem in unmittelbarer Nähe des gewöhnlich verhältnismäßig heißen Rohrbodens, zu für den Prozeß schädlichen Nebenreaktionen kommen. Dies ist besonders bei solchen Rohrbündelreaktoren der Fall, bei denen der Rohrboden rohrfreie Bereiche aufweist, in denen der Wärmeträger umgelenkt wird, so daß der Rohrboden etwa die Temperatur des Wärmeträgers aufweist. Dieser Effekt ist besonders während der Anfahrphase, z. B. nach einer Abstellung, ausgeprägt.

[0005] Nachteilig an solchen Reaktoren ist weiterhin, daß lt. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6<sup>th</sup> ed, 1999 Electronic Release. Kapitel: Catalysis and Catalysts-Filling Fixed-Bed Reactors) Katalysatorverteilung und -partikelgröße einheitlich sein müssen, um eine Kanalbildung zu vermeiden, die zu einer ungenügenden Wärmeübertragung und einer Beeinträchtigung der Katalysatorleistung führt. Der Druckverlust in jedem Kontaktrohr sollte der gleiche sein, so daß der Gasstrom einheitlich über alle Rohre verteilt wird.

[0006] Leichte Veränderungen der Packungsdichte in den Rohren kann einen uneinheitlichen Wärmeübergang und, im Fall stark exothermer Reaktionen, am Katalysator sogenannte hot spots und Selektivitätsverlust zur Folge haben.

[0007] Da in Rohrbündelreaktoren ein Katalysatorwechsel eine Abstellung für mehrere Wochen bedeutet und der Druckverlustabgleich in Rohrbündelreaktoren ein manueller Vorgang ist (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> ed, 1999 Electronic Release. Kapitel: Oxidation-Process Technology of Heterogeneously Catalyzed Oxidations), ist man bestrebt, dem Katalysator eine möglichst lange Standzeit, d. h. der Zeitraum, in dem der Katalysator bestimmte Umsatz und Selektivitätswerte unter akzeptablen Prozeßparametern erreicht, zu verschaffen.

[0008] Beispiele für exotherme Reaktionsprozesse sind partielle Oxidationen, wie z. B. die Herstellung von Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Acrolein, Methacrolein, Methacrylsäure und Acrylsäure, aber auch Ethylenoxid

und Propylenoxid sowie als Beispiele für endotherme Prozesse die Herstellung von Blausäure und Vinylformamid.

[0009] Partielle Oxidationen im Sinne dieser Schrift sind solche Gasphasenoxidationen, bei denen im Verlauf der Reaktion eine bisher nicht im Zielmolekül vorhandene Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom geknüpft wird, wobei das Sauerstoffatom aus dem molekularen Sauerstoff des Prozeßgases stammt.

[0010] Beispiele für solche partiellen Oxidationen sind die an sich bekannten Herstellungen von Maleinsäureanhydrid aus n-Butan oder 2-Buten, Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol, Acrolein aus Propan oder Propen, Methacrolein aus iso-Butan, iso-Buten, oder tert.-Butanol, Methacrylsäure aus iso-Butan, iso-Buten, tert.-Butanol, Methyl-tert.-Butylether, Methacrolein oder iso-Butyraldehyd, Acrylsäure aus Acrolein, Propan oder Propen, Ethylenoxid aus Ethen sowie Propylenoxid aus Propen.

[0011] Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sowie der Sicherheitstechnik wird zumindest ein Teil des nicht kondensierbaren Reaktorausstrages nach weitgehendender Abtrennung der Reaktionsprodukte, als Kreisgas in den Reaktor zurückgeführt, um die darin befindlichen Wertkomponenten zu verwerten oder um dieses Kreisgas als ein reaktionsträges Verdünnungsgas zu verwenden.

[0012] Mit diesen, sowie mit dem Prozeßgas, das den Reaktor passiert hat, werden jedoch in gewissem Maße auch Verunreinigungen, z. B. höhermolekulare organische Substanzen, Schmutzpartikel und Verkokungsprodukte, mitgeführt, die sich auf dem Rohrboden und/oder der Katalysatormasse niederschlagen können. Dies ist insbesondere der Fall bei Reaktionen in mehrstufigen Reaktionszonen, zum Beispiel bei mehreren hintereinandergeschalteten Reaktoren, bei denen beim Übergang von einer Reaktionszone in die darauffolgende ein Wert-, Zwischen- oder Nebenprodukt unselektive Reaktionen durchführen kann, z. B. Verkokung, Polymerisation, Kondensation von hochsiedenden Komponenten etc., und somit als weitere Verunreinigungen zu Ablagerungen auf dem Rohrboden, dem Katalysator und/oder in einzelnen Kontaktrohren führen kann, die diese zumindest teilweise verstopfen können. Zusätzlich zu den bisherigen aufgeführten Verunreinigungen kann auch ein Katalysatorbestandteil aus einer vorhergehenden Stufe ausgetragen werden, z. B. durch Abrieb oder Sublimation, und in der folgenden Verfahrensstufe stören.

[0013] Je nach gaseintrittsseitiger Anströmung des Rohrbodens werden solche teilweise oder vollständig verstopften Reaktionsrohre oder Rohrbündelbereichen nicht mehr wünschgemäß von dem Prozeßgas durchströmt und nehmen somit nicht mehr optimal an der Reaktion teil. In gleichem Maße werden die anderen Kontaktrohre und darin enthaltener Katalysator stärker belastet, wodurch die lokale Temperatur erhöht wird, was ebenfalls zu einer schnelleren Desaktivierung führen kann. Eine Teildurchströmung teilverstopfter Rohre kann nicht nur aufgrund der veränderten Strömungsgeschwindigkeits- und Verweilzeitverhältnisse in diesem Reaktionsraum zu unselektiven Reaktionen führen, es kann auch, wie oben beschrieben, durch die veränderte Wärmeabfuhr zu lokalen Überhitzungen (hot spots) führen, die den Katalysator z. T. über dessen Toleranztemperaturbereich oder dessen thermische Stabilität erhitzen und irreversibel schädigen und somit dessen Standzeit verkürzen oder zu Zündungen oder Deflagrationen des Reaktionsgasgemisches führen können. Eine solche in einem Rohr verursachte Deflagration oder Zündung kann bei niedriger Gasströmungsgeschwindigkeit in den Gaseintrittsraum zwischen Rohrboden und Gaseintrittshaube zurückschlagen und dort zu weiteren hot spots oder Druckstößen, die den Katalysator oder den Reaktor und die damit verbundenen Apparate

schädigen oder zumindest ein Ansprechen der sicherheitstechnischen Einrichtungen bewirken können, was eine Abstellung der Anlage und damit Produktionsausfall zur Folge haben kann, führen.

[0014] Eventuell entstandene Ablagerungen von Verkokung oder Polymerisation werden in der Praxis häufig durch Abbrennen, d. h. Behandeln mit einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhter Temperatur, entfernt. Dadurch können an stark verunreinigten Stellen hohe lokale Temperaturen auftreten, die im ungünstigsten Fall die Integrität von Katalysator oder Reaktorbauteilen beeinflussen können.

[0015] Die Verwendung von Inertschüttungen in Reaktoren ist seit langem bekannt.

[0016] W. Bauer, Jr., beschreibt in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", 4th ed., 1994, Kapitel "Acrylic Acid and Derivatives", Seite 298, daß in der Stufe der partiellen Oxidation von Propen eine kleine Menge eines inerten Materials als Vorheizer für das Feedgas fungiert.

[0017] In der DE-A 30 42 468 wird für die erste Reaktionsstufe der Zwei-Stufen-Oxidation von Propylen ein Kühlbereich in Form eines Bettes eines inerten Feststoffes in den Kontaktrohren gasaustrittsseitig im Anschluß an die Katalysatorschüttung beschrieben. Auf die Verwendung eines solchen Kühlbereichs zur Verringerung von Ablagerungen oder als Flammensperre wird nicht eingegangen.

[0018] In der DE-A1 198 06 810 wird ein Röhrenreaktor mit einer die Rohrquerschnitte aussparenden Wärmeisolationsschicht im Bereich des reaktionsgaseintrittsseitigen Rohrbodens beansprucht. Eine solche Wärmeisolationsschicht bewirkt gaseintrittsseitig, daß das eintretende Prozeßgas von dem heißen Rohrboden ferngehalten wird und wärmeträgerseitig, daß der Rohrboden im Verhältnis zu dem Wärmeträger kühl gehalten wird.

[0019] Zugrundeliegende Aufgabe der DE-A1 198 06 810 war das Unterbinden von Nebenreaktionen, vor allem Zündungen und Deflagrationen, innerhalb der Gaseintrittshaube. Es wird vorgeschlagen, den Rohrboden gegenüber dem Wärmeträger oder dem eintretenden Prozeßgas wärmeisulieren, so daß der Rohrboden verhältnismäßig kühl gehalten wird, beziehungsweise das Prozeßgas daran gehindert wird, mit dem heißen Rohrboden in Berührung zu kommen.

[0020] Die wärmeträgerseitig auf dem Rohrboden aufgetragene Wärmeisolationsschicht besteht beispielsweise aus Keramik, etwa einer Glasfritte, oder einem entsprechenden wärmeabführenden Feststoff und umschließt die einzelnen Rohre ebenso dicht, wie diese sich an den Reaktormantel anschließen und spart die Rohrquerschnitte aus. Zusätzlich zu der Isolierung des gaseintrittsseitigen Rohrbodens kann eine Füllung aus keramischem Material, einem Drahtmatengeflecht oder dergleichen enthalten sein.

[0021] Nachteilig an dieser Wärmeisolationsschicht ist, daß diese Schicht speziell durch Aussparung der Rohrquerschnitte aufwendig an den Rohrbündelreaktor angepaßt werden muß. Eine wärmeträgerseitige Wärmeisolierung ist weiterhin im Rahmen üblicher Abstellungen nicht ohne weiteres zu Kontroll- oder Austausch Zwecken zugänglich, dies erfordert ein Öffnen des Wärmeträgeraums. Zudem wird durch die vorgeschlagene Wärmeisolierung der Katalysator nicht vor Verunreinigungen geschützt.

[0022] In der WO 00/51962 wird ein Verfahren zur Herstellung von Vinylacetat aus Ethylen, Sauerstoff und Essigsäure in einem Rohrbündelreaktor beschrieben, in dem flüssige Essigsäure, Inhibitorrückstände und Polymere in einem inerten Material, das über sein gesamtes Volumen miteinander verbundene Hohlräume aufweist, aus dem Feedgas herausgefiltert werden. Eine weitere Wirkung dieses inerten Materials besteht darin, das Feedgas, das diese herauszufil-

ternden Substanzen enthält, gleichmäßiger auf die Röhren des Reaktors zu verteilen und ein Rückschlagen von Flammen zu verhindern. Des weiteren werden entfernbare Gitter oder unterstützende Strukturen, wie z. B. Rahmen, zur Aufbewahrung und zum Schutz des Inertbettes vorgeschlagen, um einen Zugang von Personal zu gewährleisten, ohne daß das Inertbett zerdrückt wird, oder ein Anbringen des Inertbettes an der Reaktorunterseite zu ermöglichen.

[0023] Nachteilig ist, daß durch solche entfernbaren Gitter oder Unterstützungsstrukturen der Wechsel des Inertbettes erschwert wird.

[0024] Ferner werden in der WO 00/51962 lediglich Inertbetten auf der Gaseintrittsseite beschrieben, um im Feedgas enthaltene Essigsäure oder nichtflüchtige Bestandteile herauszufiltern. Problematischer kann jedoch das Prozeßgas auf der Gasaustrittsseite, d. h. nach Passage eines Katalysators, sein. In diesem sind, bedingt durch die Reaktionsführung, polymerisationsfähige Substanzen der oben genannten partiellen Oxidationen, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrolein, Methacrolein etc., sowie niedere Aldehyde, aber auch Katalysatorbestandteile, wie z. B. Abrieb oder Sublimat, angereichert, so daß das Prozeßgas auf der Gasaustrittsseite des Reaktors eine wesentlich höhere Gefahr der Bildung von Verunreinigungen beziehungsweise Verunreinigungen beinhalten kann, so daß nachfolgende Verfahrensstufen davon betroffen sein können.

[0025] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren für eine partielle Oxidation zur Verfügung zu stellen, welches gleichermaßen zur Verringerung der Ablagerungen auf Katalysator oder Apparatebauteilen, als Gasverteilung sowie als Flammen- beziehungsweise Explosionsperre auf der Gaseintritts- und/oder -austrittsseite dient.

[0026] Es wurde nun gefunden, daß man die Standzeit von Katalysatoren für eine partielle Oxidation in Rohrbündelreaktoren verlängern kann, wenn man eine Schüttung aus einem Inertmaterial im Bereich des Rohrbodens in den Kontaktrohren und im Bereich zwischen Rohrboden und Gaseintritts- und/oder -austrittshaube verwendet.

[0027] Das Inertmaterial, bestehend aus geeigneten Formkörpern, wird in einer zufälligen Schüttung (5) ober- und/oder unterhalb (nicht dargestellt) der in den Kontaktrohren befindlichen Katalysatorschüttung (4) gefüllt (Fig. 1). Dies umfaßt im allgemeinen zusätzlich zu der Dicke des Rohrbodens (11 beziehungsweise 12) eine Füllhöhe zwischen Katalysatorschüttung und der Wärmeträgerseite des Rohrbodens von 1 bis 50 cm, besonders 2 bis 20 cm und besonders bevorzugt 5 bis 10 cm.

[0028] Somit umfaßt die Inertmaterialschüttung in den Kontaktrohren im Bereich des Rohrbodens (5) auf der Oberseite des Reaktors das Volumen zwischen der Oberkante der Katalysatorschüttung und der Oberseite des Rohrbodens beziehungsweise auf der Unterseite des Reaktors analog das Volumen zwischen Unterkante der Katalysatorschüttung und Unterseite des Rohrbodens.

[0029] Falls gewünscht, kann zusätzlich dazu der Katalysator auf der Gaseintritts- und/oder -austrittsseite mit Inertmaterial vermischt werden.

[0030] Als Formkörper kommen dem Fachmann an sich bekannte Körper mit hoher geometrischer ("äußerer") Oberfläche in Betracht, z. B. Kugeln, Ringe, Wendeln, Sattelformkörper, Geflechte, unregelmäßiges Granulat, Tabletten, Zylinder oder Stränge, gegebenenfalls als Preßlinge oder Extrudate.

[0031] Die Größe der Formkörper, d. h. im Rahmen dieser Schrift deren größte räumliche Ausdehnung, beträgt im allgemeinen bis zu 15 mm, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 mm, besonders bevorzugt zwischen 1 und 7 mm und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 mm.

\*\*\*  
packing

[0032] Der Bereich des Rohrbodens in den Kontaktrohren ist im allgemeinen nicht mit Katalysatormasse beschickt, da in diesem Bereich, der nicht mit Wärmeträger umspült ist, die Abfuhr der durch die exotherme Reaktion innerhalb der Kontaktrohre erzeugten Reaktionswärme nur unzureichend möglich ist.

[0033] Als Inertmaterial sind solche Materialien geeignet, die die Maßgabe erfüllen, daß sie unter den Reaktionsbedingungen keine wesentlichen chemischen Reaktionen an dem vorliegenden Reaktionsgasgemisch zur Folge haben, beispielsweise Oxide, Sulfide, Nitride, Carbide, Carbonate und Silikate der Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetalle, sowie der Metalle, Halb- und Nichtmetalle der III., IV. und V. Hauptgruppe des Periodensystems der chemischen Elemente sowie deren Gemische. Bevorzugt sind Magnesiumoxid, Kalziumoxid,  $\alpha$ -Aluminiumoxid,  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zinkoxid, Siliziumnitrid und Siliziumcarbid sowie mindestens eine dieser Substanzen enthaltende in der Natur vorkommende oder künstliche Gemische, wie z. B. Aluminiumsilikate, keramische Materialien, gängige Feuerfestmaterialien und Gläser. Besonders bevorzugt sind  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Siliziumcarbid, Bentonit, Steatit, Mullit, Kyanit, Bimsstein, Kieselgur und/oder Kaolin.

[0034] Vorzugsweise werden solche Inertmaterialien verwendet, die neben ihrer durch die Geometrie des Formkörpers bedingten äußeren Oberfläche eine erhöhte Porosität und/oder innere Oberfläche aufweisen, bevorzugt solche mit Grob- und/oder Feinporen, unter letzteren solche mit Makro- und/oder Mesoporen.

[0035] Selbstverständlich sind auch Stähle und Edelmetalle in den technisch gängigen Legierungen möglich, weisen jedoch im wesentlichen lediglich eine geometrische Oberfläche auf.

[0036] Durch eine große geometrische und innere Oberfläche wird im allgemeinen eine höhere Adsorptionswirkung und infolgedessen eine höhere Reinigungswirkung im Prozeßgasstrom erzielt als ohne beziehungsweise einer solchen Inertmaterialschiüttung mit geringerer Oberfläche.

[0037] Die in den Kontaktrohren befindliche Inertmaterialschiüttung (5) soll so beschaffen sein, daß sie ein Zurückschlagen einer in den Kontaktrohren, beispielsweise durch einen hot spot oder dergleichen, entstandenen oder entstehenden Flammenbildung in den Raum zwischen gaseintrittsseitigem Rohrboden und Gaseintrittshaube verhindert. Dies ist bevorzugt dann der Fall, wenn das Inertmaterial im wesentlichen aus Formkörpern besteht, deren Größe bis zu 3 mm beträgt, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2 mm, ganz besonders bevorzugt sind Kugeln mit einer Größe zwischen 0,5 und 2 mm.

[0038] Ein Zurückschlagen der Flammen in die Räume zwischen Rohrboden (11 beziehungsweise 12) und Haube (1 beziehungsweise 2) wird im allgemeinen umso wirkungsvoller verhindert, je kleiner die Formkörper, beziehungsweise die Zwischenräume zwischen den Formkörpern sind, beziehungsweise je geringer bei Netzen oder Geflechten die Maschenweite ist.

[0039] Da dadurch jedoch der Druckverlust ansteigt, wird diese Flammensperre bevorzugt nur im Bereich der Kontaktrohre (5) eingesetzt. Zudem neigen die geringen Zwischenräume dazu, durch Verunreinigungen verstopft zu werden, so daß eine Abtrennung solcher Verunreinigungen durch eine zusätzliche Inertmaterialschiüttung (6) zwischen Rohrboden und Haube vorteilhaft ist.

[0040] Der Bereich zwischen dem Rohrboden und der Gaseintritts- beziehungsweise -austrittshaube ist erfindungsgemäß ebenfalls mit Inertmaterial (6) befüllt. Die in diesem Bereich befindliche Inertmaterialschiüttung ist im wesent-

chen so beschaffen, daß sie im Reaktionsgas enthaltene Verunreinigungen abfängt, z. B. durch Adsorption oder Filterwirkung, und/oder daß sie eine gleichmäßige Verteilung des anströmenden Reaktionsgases auf die Kontaktrohre bewirkt, um lokale Belegungen der Inertmaterialschiüttung auszugleichen, und/oder daß sie ein Angleichen der Temperatur des gaseintrittsseitigen Reaktionsgases an die Temperatur des Rohrbodens bewirkt, und/oder daß sie bei geringem Druckverlust entlang der Kontaktrohre, z. B. bei relativ kurzen Kontaktrohren, bei der sich bereits kleine Differenzen zwischen den einzelnen Kontaktrohren stark auswirken können, eine Angleichung des Druckverlustes zwischen den einzelnen Kontaktrohren bewirkt.

[0041] Für diese Zwecke kann die gleiche Inertmaterialschiüttung wie in den Kontaktrohren verwendet werden, bevorzugt wird im Bereich zwischen Rohrboden und Gaseintritts- oder -austrittshaube jedoch eine Schüttung aus größeren Formkörpern als die in den Kontaktrohren verwendeten eingesetzt, besonders bevorzugt eine Schüttung, deren Größe der Formkörper zwischen 2 und 8 mm beträgt und ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 5 mm. Ebenfalls kann das im Bereich zwischen Rohrboden und Gaseintritts- oder Gasaustrittshaube verwendete Inertmaterial aus dem gleichen oder einem geeigneten anderen Material und/oder den gleichen und oder anderen Formkörpern bestehen.

[0042] Die Füllhöhe der Inertmaterialschiüttung (6) im Bereich zwischen Rohrboden und Gaseintritts- oder -austrittshaube kann beispielsweise zwischen 5 und 100 cm betragen, bevorzugt zwischen 5 und 80 cm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 cm und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 cm.

[0043] Selbstverständlich ist die Verwendung einer Schüttung aus inertem Material nicht nur auf die Gaseintrittsseite beschränkt, sondern kann sich auch auf der Gasaustrittsseite der Kontaktrohre und/ oder zwischen Reaktor und Gasaustrittshaube befinden (in Fig. 1 nicht dargestellt). In diesem Fall besteht der Zweck einer derartigen Inertmaterialschiüttung hauptsächlich darin, die im Reaktionsgas enthaltenen Verunreinigungen zu entfernen, um deren Ablagerungen in einer nachgeschalteten Verfahrensstufe, wie z. B. Reaktor, Absorber, Wärmetauscher oder Quench, zu verringern, besonders solche Ablagerungen in einem Wärmetauscher, z. B. einem Zwischenkühler. In diesem Fall ist die Inertmaterialschiüttung in geeigneter Weise gegen ein Abrutschen zu sichern, da sich die Gasaustrittsseite üblicherweise an der Unterseite der beschriebenen Reaktoren befindet.

[0044] In diesem Fall oder im Fall der Durchströmung des Reaktors von unten nach oben kann es vorteilhaft sein, für die Haube (2) auf der Unterseite des Reaktors, gegebenenfalls mit daran befindlichen Bauteilen, wie z. B. einem Quench oder Wärmetauscher, z. B. einem Zwischenkühler, eine Absenkungsvorrichtung (Fig. 4, 13) vorzusehen, mit der die Zugänglichkeit der Inertmaterialschiüttung durch Absenkung der Haube (2), wie in Fig. 4b dargestellt, erleichtert wird. Die Art der Absenkung ist nicht beschränkt, sie kann z. B. hydraulisch erfolgen.

[0045] Dazu wird die untere Haube (2) mit einer an sich bekannten, beispielsweise hydraulischen Vorrichtung dauerhaft verbunden, mit der die Haube nach Lösen der Verbindung mit dem Reaktormantel kontrolliert, z. B. zu Reinigungs- oder Wartungsarbeiten abgesenkt werden kann. Nach Abschluß der genannten Arbeiten kann die Haube (2) durch dieselbe Vorrichtung wieder in den Ausgangszustand geführt und erneut mit dem Reaktormantel verbunden werden.

[0046] Die Inertmaterialschiüttung wird in diesem Fall auf einer geeigneten Halterung gelagert, durch die die Formkörper nicht entweichen können, z. B. Lochbleche, Siebe, Sieb-

bleche, Gewebe, Netze oder Kombinationen davon. Weiterhin können selbstverständlich auch die unten beschriebenen Stabilisierungsmöglichkeiten verwendet werden.

[0047] Für die Füllhöhe der Inertmaterialschüttung gilt das oben Gesagte.

[0048] Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet eine Führung des zur Reaktion zu bringenden Reaktionsgases durch den Reaktor von oben nach unten oder von unten nach oben. Bevorzugt wird das Prozeßgas von oben nach unten durch den Reaktor geleitet.

[0049] Die Führung des Wärmeträgers ist dabei nicht beschränkt. Erfindungsgemäß kann der Wärmeträger bezogen auf den Prozeßgasstrom im Gleich- oder Gegenstrom geführt werden, bevorzugt ist die Führung im Gleichstrom.

[0050] Weiterhin kann es sinnvoll sein, den Abstand zwischen Rohrboden (12) und Haube (2) in der in Fig. 5 gezeigten Weise zu vergrößern, um so einen Bereich (14) zwischen Haube und Rohrboden für eine größere Menge Inertmaterial zu schaffen. Dieser Bereich (14) kann sich auf der Ober- oder Unterseite des Reaktors, beziehungsweise gaseintritts- oder -austrittsseitig befinden und, falls er sich auf der Unterseite befindet, ebenfalls für eine Absenkung vorgesehen sein.

[0051] Da die Inertmaterialschüttung in den Reaktoren relativ hohen Gasgeschwindigkeiten ausgesetzt ist, besteht die Gefahr, daß die einzelnen Formkörper infolge von Gasströmungen und Verwirbelungen, z. B. als Folge der Strömungsleitung durch eine einer Prallplatte (3), aber auch ohne Prallplatte, in der Schüttung bewegt werden, wodurch sich Verwehungen bilden können. Durch derartige Verwehungen wird die Wirksamkeit der Inertmaterialschüttung durch Veränderung der gewünschten Schütthöhe beeinträchtigt. Dies kann, je nach Art, Größe und Gewicht der Formkörper, schon ab Gasgeschwindigkeiten von ca. 5 bis 8 m/s der Fall sein.

[0052] Um solchen Verwehungen entgegenzuwirken, kann es weiterhin erfindungsgemäß sinnvoll sein, die Inertschüttung durch wenigstens eine der folgenden Maßnahmen gegen Verwehung zu stabilisieren:

- Eine im wesentlichen parallel zu dem Rohrboden verlaufende Abdeckung (7) kann die Inertmaterialschüttung auf der Gasein- oder -austrittsseite stabilisieren, falls gewünscht können auch mehrere Schichten aus Inertmaterialschüttung durch solche Abdeckungen stabilisiert werden (Fig. 2).
- Die Inertmaterialschüttung kann in geeignete Behälter (9) gefüllt werden, bei denen zumindest Boden (15) und der gegebenenfalls vorhandene Deckel (18) aus einer Abdeckung bestehen (Fig. 3, 3a, 3b, 6a, 6b).

[0053] Als Abdeckungen, d. h. für das Prozeßgas durchlässige Wände, können Lochbleche, Siebe, Siebbleche, Gewebe oder Netze verwendet werden, deren Maschen- beziehungsweise Lochweite so beschaffen ist, daß die Formkörper nicht durch die Maschen oder Löcher gelangen oder diese verstopfen können. Dies ist beispielsweise bei einer Maschen- beziehungsweise Lochweite der Fall, die bis zu der Hälfte der Größe der verwendeten Formkörper, bevorzugt von einem Zehntel bis zu einem Drittel und besonders bevorzugt von einem Zehntel bis zu einem Viertel beträgt.

[0054] Die Abdeckungen können zweckmäßigerweise am Rohrboden oder der Gaseintritts- oder -austrittshaube in an sich bekannter Weise befestigt sein, beispielsweise durch Haken oder Verschraubungen.

[0055] Als Behälter für die Aufnahme der Inertmaterialschüttung können solche verwendet werden, bei denen zumindest der Boden (15 in Fig. 6a, b) aus einer oder mehreren

der genannten Abdeckungen besteht. Vorteilhafterweise bestehen auch die Seitenwände (16) und/oder (17) aus einer oder mehreren der genannten Abdeckungen, wobei die gleiche Abdeckung wie für den Boden (15) verwendet werden kann. Die Seitenwände (16) und/oder (17) können jedoch auch massiv sein, d. h. keine Löcher und/oder Maschen aufweisen.

[0056] Weiterhin kann vorteilhafterweise ein Deckel (18) die Oberseite des Behälters bilden, der ebenfalls aus einer oder mehreren der genannten Abdeckungen besteht, wobei die gleiche Abdeckung wie für den Boden (15) verwendet werden kann. Der Deckel (18) kann wie in Fig. 6a vom Behälter getrennt vorliegen, er kann jedoch auch fest mit dem Behälter auf an sich bekannte Weise verbunden sein, z. B. durch Scharniere, Ringe oder Zapfen.

[0057] Zum Zwecke des Verschließens der Oberseite des Behälters kann der Deckel (18) mit den Seitenwänden des Behälters in an sich bekannter Weise verbunden werden, z. B. über Schlösser, Haken, flexible Stangen oder Federn. Wird auf den Deckel (18) verzichtet, so können die nach oben offenen Behälter beispielsweise auch mit einer Abdeckung, die sich über den gesamten Reaktordurchmesser erstrecken kann, bedeckt werden.

[0058] Zusätzlich können die Behälter auf Abstandshalter (19) gestellt werden, so daß, z. B. zum Temperatenausgleich, ein Abstand zum Rohrboden eingehalten wird.

[0059] Die Behälter weisen vorzugsweise eine beliebige im wesentlichen rechteckige oder quadratische Bodenfläche (15) auf, denkbar sind jedoch auch beliebige andere Geometrien, wie z. B. Hexagone, Trapeze usw.

[0060] Die Behälter, die sich am Randbereich des Rohrbodens zum Reaktormantel befinden, weisen bevorzugt eine gekrümmte Seitenwand (20, Fig. 6b) auf, die der Krümmung der Reaktorwand beziehungsweise des Reaktormantels angepaßt sind. Gleiches gilt damit auch für den Boden (15) und den optionalen Deckel (18).

[0061] Typische Kantenlängen für die Bodenflächen (15) mit den Seitenflächen (16) und/oder (17) liegen zwischen 20 und 200 cm, bevorzugt zwischen 30 und 150 cm und besonders bevorzugt zwischen 40 und 100 cm.

[0062] Die Höhe der Behälter beträgt typischerweise 5 bis 110 cm, bevorzugt 5 bis 90 cm, besonders bevorzugt 10 bis 60 cm und ganz besonders bevorzugt 10 bis 35 cm.

[0063] Der Abstand zwischen oberer Füllhöhe der Inertmaterialschüttung in den Behältern und Oberkante der Seitenwände (16) und/oder (17), beziehungsweise gegebenenfalls aufgesetztem Deckel, beträgt typischerweise höchstens 20 cm, bevorzugt höchstens 10 cm und besonders bevorzugt höchstens 5 cm.

[0064] Die Abstandshalter (19) der Behälter sind, wenn vorhanden, typischerweise 5 bis 100 mm lang.

[0065] Die Zahl der Abstandshalter beträgt mindestens vier beziehungsweise bei gekrümmten Behältern wie in Fig. 6b mindestens drei, es können jedoch beliebig viele hinzugefügt werden.

[0066] Weiterhin können sich an den Behältern Vorrichtungen, wie z. B. Griffe, Ösen oder Haken, befinden, die einen leichten Austausch der Behälter, beispielsweise bei einem Wechsel der Inertmaterialschüttung ermöglichen (in Fig. 6a, 6b nicht gezeigt).

[0067] Somit können die Behälter samt auszutauschender Inertmaterialschüttung leicht entfernt und, gegebenenfalls nach Öffnen des optionalen Deckels (18), entleert werden, sowie, falls gewünscht, mit frischem Inertmaterial befüllt und aufs Neue im Gaseintritts- oder -austrittsraum eingesetzt werden. Selbstverständlich kann eine solche Inertmaterialschüttung aus den Behältern auch beispielsweise durch Absaugen oder Ausschaufeln entfernt werden.

[0068] Das Material, aus dem die Abdeckungen oder Behälter bestehen ist nicht beschränkt, vorzugsweise werden Stähle oder Edelstähle verwendet.

[0069] Die Behälter können beispielsweise regelmäßig angeordnet sein oder eine an bestimmte Teilbereiche des Rohrbodens, wie etwa rohrfreien Zonen oder dem Randbereich, angepaßte Form aufweisen (10 in Fig. 3b).

[0070] Die Schütthöhe des Inertmaterials kann in den einzelnen Behältern gleich oder verschieden sein, ebenso das verwendete Inertmaterial. Vorzugsweise werden in den genannten rohrfreien Teilbereichen des Rohrbodens kleinere Formkörper und/oder solche mit einer höheren inneren oder äußeren Oberfläche verwendet, sie können jedoch auch mit einem massiven Bauteil bestehend aus einem geeigneten Inertmaterial, z. B. die oben genannten Inertmaterialien, beispielsweise Schamottstein, bedeckt werden.

[0071] Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Abdeckung beziehungsweise Behälter wird die Verwehung wirkungsvoll verringert, zusätzlich wird das Entfernen der Inertmaterialschüttung erleichtert, indem das Material zusammen mit den Behältern oder der Abdeckung entfernt wird.

[0072] Werden in den Bereichen im Kontaktrohr (5) und zwischen Rohrboden und Gaseintritts- beziehungsweise -austrittshaube (6) unterschiedliche Inertmaterialschüttungen verwendet, so kann es sinnvoll sein, diese Bereiche durch eine erfindungsgemäße Abdeckung, die direkt auf dem Rohrboden aufgebracht ist (8 in Fig. 2), zu 1 trennen. Dies hat den Vorteil, daß bei einer Absaugung der Inertmaterialschüttung (6) im Bereich zwischen Rohrboden und Gaseintritts- beziehungsweise -austrittshaube die Inertmaterialschüttung (5) in den Kontaktrohren nicht versehentlich entfernt wird.

[0073] Des weiteren kann es sinnvoll sein, auf dem Inertmaterial, dem Katalysator und/oder Reaktorbauteilen befindliche Ablagerungen, die im Verlauf eines Verfahrens einer partiellen Oxidation entstanden sind, durch Abbrennen, d. h. im wesentlichen vollständiger Oxidation zu z. B. Kohlenstoffoxiden und Wasser, zu entfernen. Dazu werden die Ablagerungen mit einem sauerstoffhaltigen Gas mit einem Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 50 Vol%, bevorzugt 0,5 bis 25 Vol%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Vol% bei einer Temperatur von 200 bis 800°C, bevorzugt 200 bis 600°C, besonders bevorzugt 250 bis 500°C und ganz besonders bevorzugt 300 bis 450°C und bei einem Druck von 0,01 bis 5,0 MPa, besonders 0,05 bis 1,0 MPa, besonders bevorzugt 0,09 bis 0,15 MPa und ganz besonders bevorzugt bei normalem Druck thermisch behandelt.

[0074] Als Inertgas zur Verdünnung kann Stickstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und/oder Edelgase, wie z. B. Helium, Neon oder Argon, verwendet werden, bevorzugt sind Stickstoff und/oder Wasserdampf.

[0075] Um bei der stark exothermen Regenerierung einen unkontrollierten Temperaturanstieg und somit einen möglichen Schaden am Katalysator zu vermeiden, beginnt man vorteilhafterweise bei einer niedrigen Sauerstoffkonzentration. Darunter ist beispielsweise eine Sauerstoffkonzentration von 0,1 bis 5 Vol.-% zu verstehen. Die auf 100 Vol.-% fehlenden Teile setzen sich wie vorher beschrieben zusammen. Vorteilhafterweise wird Luft mit Stickstoff und/oder Wasserdampf auf die gewünschte Sauerstoffkonzentration verdünnt. Je nach Ausführungsform ist es möglich, bereits zu Beginn des Abbrennens die gewünschte Endtemperatur einzustellen oder eine niedrigere Temperatur. Erst bei fortschreitendem Abbrennen ist es unter Kontrolle des Temperaturgradienten vorteilhaft, die Sauerstoffkonzentration und/oder die Temperatur sukzessive oder kontinuierlich zu erhöhen. Gegen Ende des Abbrennens ist es auch möglich, un-

verdünnte Luft über den Katalysator zu leiten. Die Sauerstoffbehandlung zum Abbrennen dauert im allgemeinen mehrere Minuten bis wenige Tage und ist unter anderem abhängig von der Art der Ablagerungen, der Art des Katalysators und vor allem von der Menge an Verunreinigungen auf dem Katalysator. Eine zu kurze thermische Behandlung führt zu einem ungenügenden Abbrennen der Ablagerungen, eine längere Behandlung schadet im allgemeinen nicht. Das Fortschreiten der Abbrennprozedur kann über die Exothermie der Reaktion, d. h. das Temperaturprofil entlang der Katalysatorschüttung ("Hot Spot"), und den Gehalt an Kohlenstoffoxiden im Abgas verfolgt werden.

[0076] Dabei wird der Gasstrom durch den Reaktor so gewählt, daß die Temperatur in einem individuellen Sicherheitsbereich gehalten werden kann. Sollte dieser Sicherheitsbereich verlassen werden, so kann die Temperatur abgesenkt und/oder der Anteil an Inertgas erhöht werden.

[0077] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine verbesserte Wirtschaftlichkeit durch eine vereinfachte technische Durchführbarkeit, sowie eine Verlängerung der Standzeit von Katalysatoren in Rohrbündelreaktoren und eine Verkürzung der Abstellzeiten durch einen einfacheren Wechsel der Inertmaterialschüttung. Weiterhin wird ein vereinfachtes und sicherheitstechnisch weniger bedenkliches Abbrennen von Belegen ermöglicht, da diese überwiegend auf der Inertmaterialschüttung und lediglich untergeordnet auf dem Katalysator und/oder Reaktorbauteilen abgelagert sind.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Verlängern der Standzeit von Katalysatoren für eine partielle Oxidation in Rohrbündelreaktoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in den Kontaktrohren und im Bereich des Rohrbodens und im Bereich zwischen Rohrboden und Gaseintritts- und/oder -austrittshaube eine Schüttung aus einem Inertmaterial verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Kontaktrohren im Bereich des Rohrbodens und im Bereich zwischen Rohrboden und Gaseintritts- und/oder -austrittshaube unterschiedliche Inertmaterialschüttungen verwendet.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inertmaterial Formkörper in Gestalt von Ringen, Tabletten, Sätteln oder Kugeln verwendet.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inertmaterial Magnesiumoxid, Kalziumoxid,  $\alpha$ -Aluminiumoxid,  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid oder Siliziumcarbid oder mindestens eine dieser Substanzen enthaltende, in der Natur vorkommende oder künstliche Gemische verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inertmaterial Bimsstein, Kieselgur, Siliziumcarbid oder Steatit verwendet.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper in den Kontaktrohren im Bereich des Rohrbodens bevorzugt eine Größe von höchstens 3 mm, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2 mm aufweisen.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßgas von oben nach unten durch den Reaktor geführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeträger im

Gleichstrom in Bezug auf den Prozeßgasstrom durch den Reaktor geführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmeträger im Gegenstrom in Bezug auf den Prozeßgasstrom durch den Reaktor geführt wird. 5

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Inertmaterialschüttung oder Inertmaterialschtungen gegen Verwehung stabilisiert sind. 10

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine im wesentlichen parallel zum Rohrboden angebrachte Abdeckung verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine Abdeckung den Bereich des Rohrbodens in den Kontaktrohren und den Bereich zwischen Rohrboden und Gaseintrits- und/oder -austrittshaube voneinander trennt. 15

13. Behälter zum Stabilisieren einer Inertmaterialschüttung gegen Verwehung, bestehend aus einem Boden (15), Seitenwänden (16) und (17), gegebenenfalls einer gekrümmten Seitenwand (20) sowie gegebenenfalls einem Deckel (18), dadurch gekennzeichnet, daß zumindest Boden (15) und der gegebenenfalls vorhandene Deckel (18) aus einer Abdeckung bestehen. 20

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Inertmaterialschtung in Behälter nach Anspruch 13 gefüllt wird. 25

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllhöhe der in den Behältern befindlichen Inertmaterialschtung gleich oder verschieden ist. 30

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß in rohrfreien Bereichen des Rohrbodens eine andere Inertmaterialschtung und/oder ein anderes Inertmaterial als in den übrigen Bereichen verwendet wird. 35

17. Rohrbündelreaktor mit Reaktormantel, Rohrböden (11) und (12), Kontaktrohren (4), Gaseintrits- und -austrittshaube (1) und (2) sowie Ein- und Austrittsöffnungen für Prozeßgas und Wärmeträger, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Haube (2) mit einer hydraulischen Absenkungsvorrichtung (13) verbunden ist. 40

18. Verfahren zum Abbrennen von Ablagerungen aus einem partiellen Oxidationsverfahren auf Inertmaterial, Katalysator und/oder Reaktorbauteilen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ablagerungen mit einem sauerstoffhaltigen Gas mit einem Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 50 Vol% bei einer Temperatur von 200 bis 800°C und bei einem Druck von 0,01 bis 5,0 MPa thermisch behandelt. 45

---

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

---

55

60

65

- Leerseite -



Fig. 1

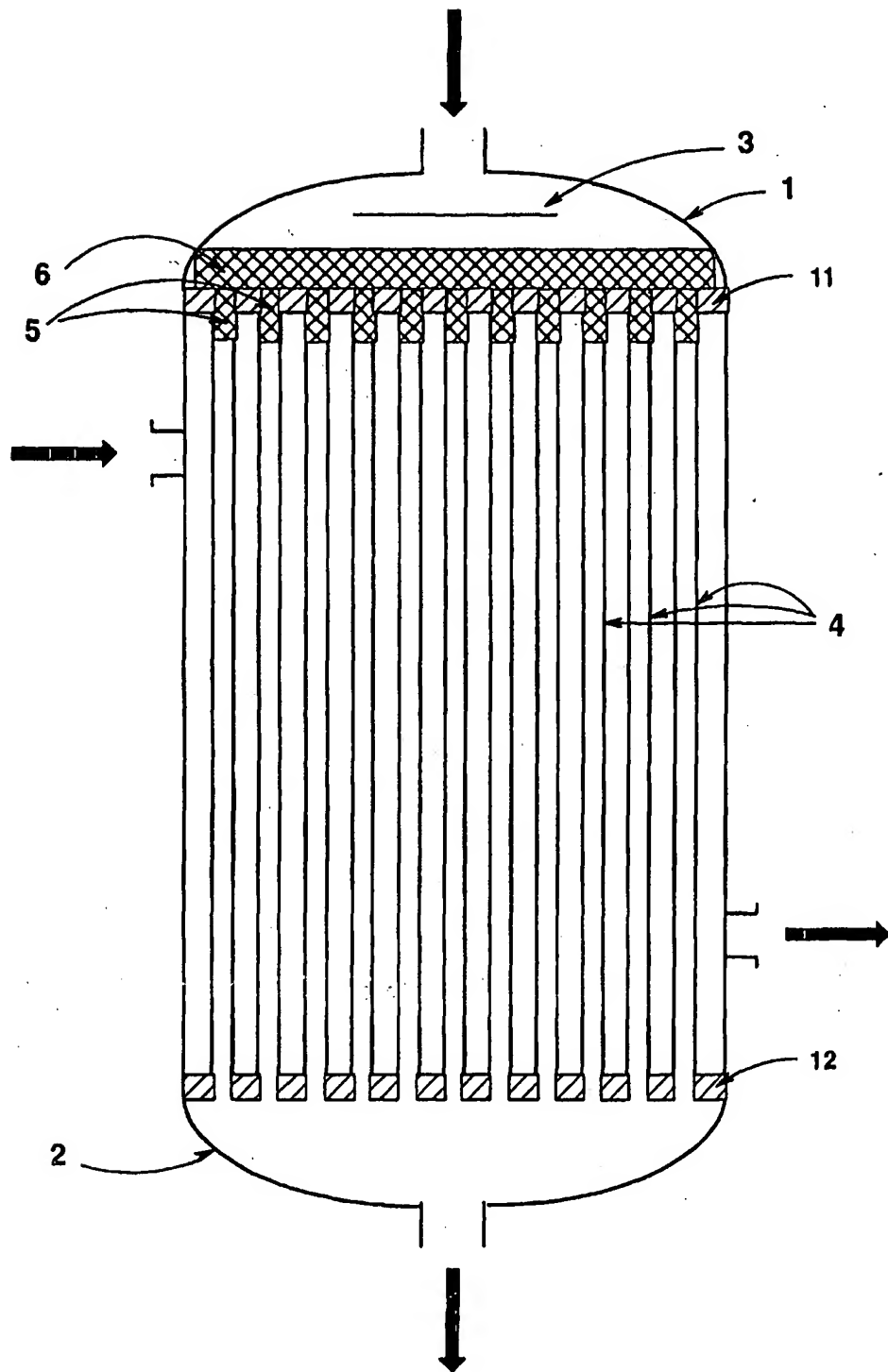


Fig. 2

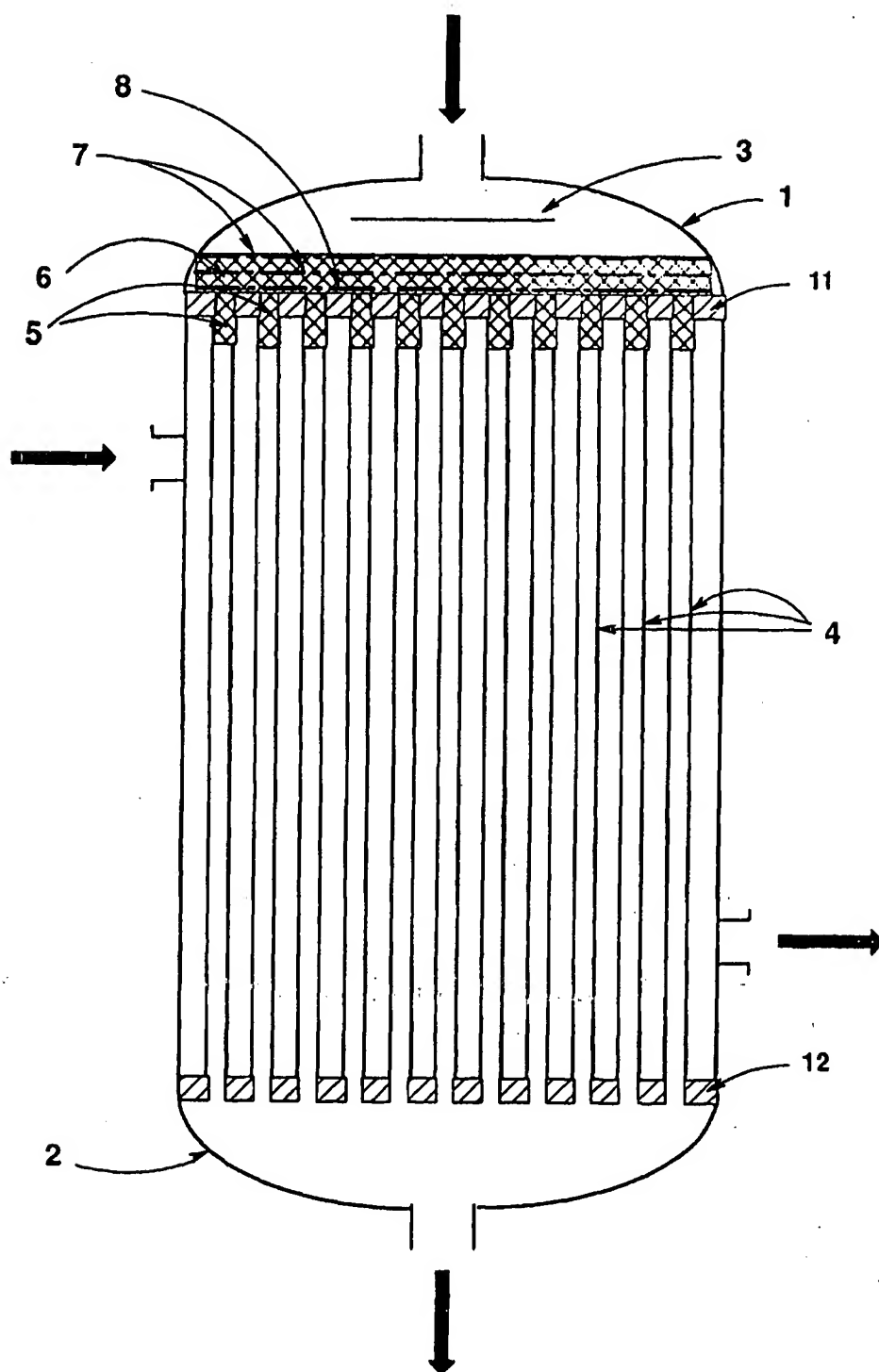
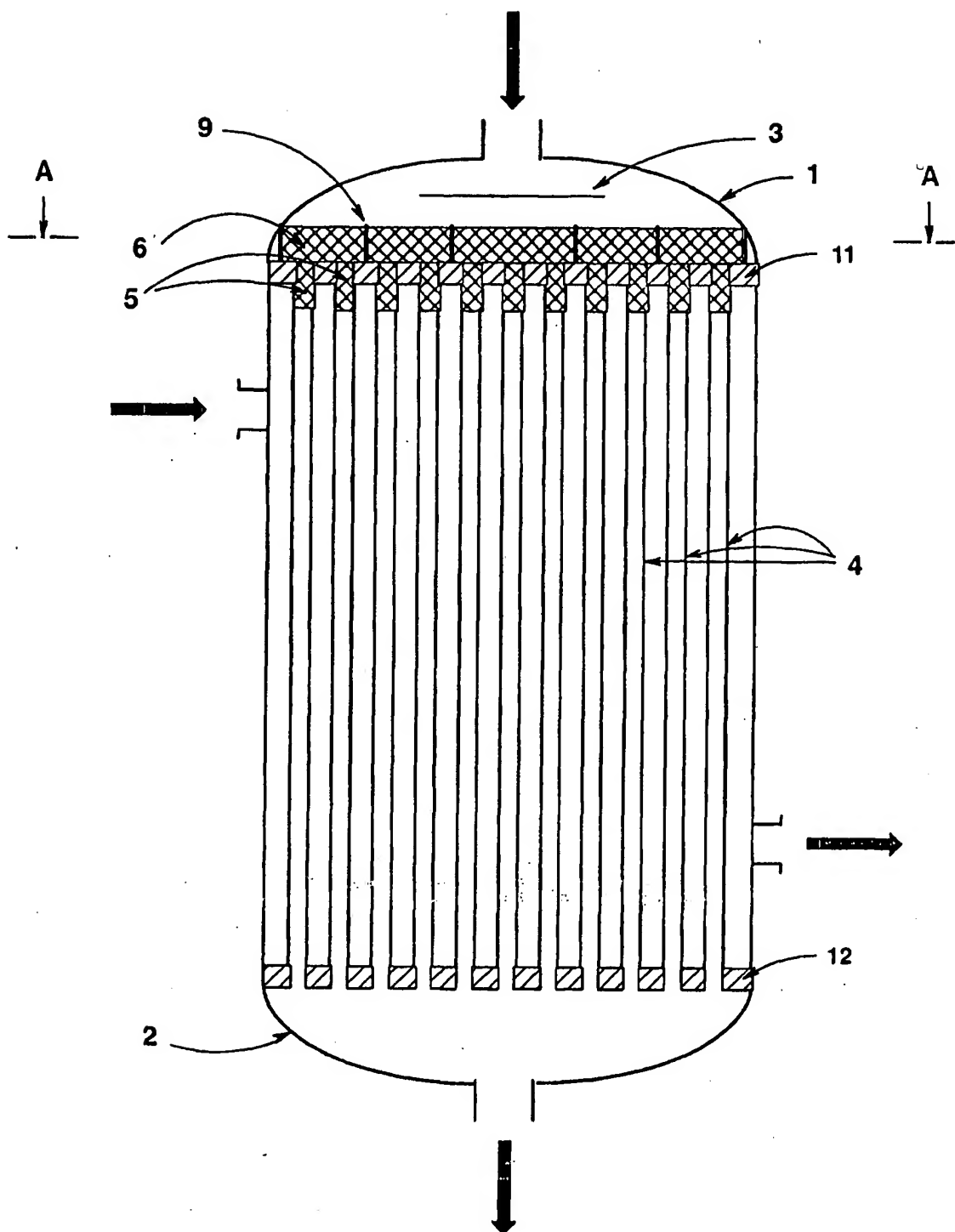
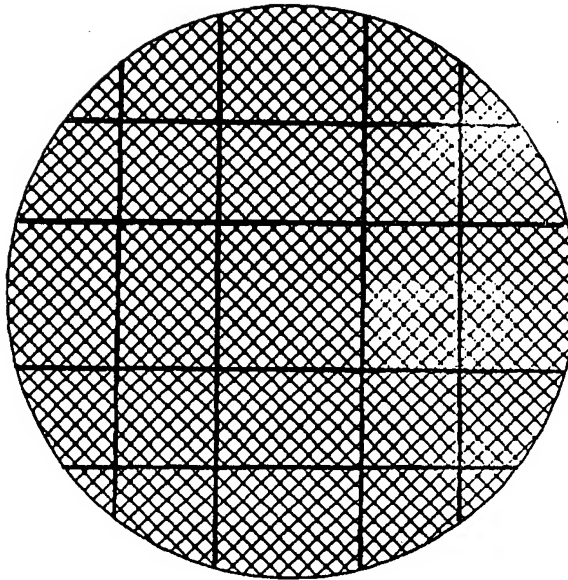


Fig. 3



**Fig. 3a**  
Schnitt A—A



**Fig. 3b**  
Schnitt A—A

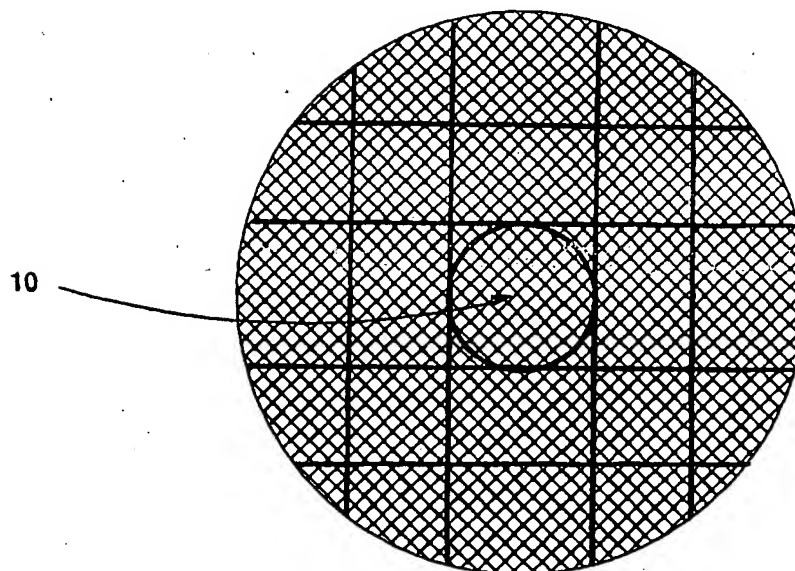


Fig. 4a

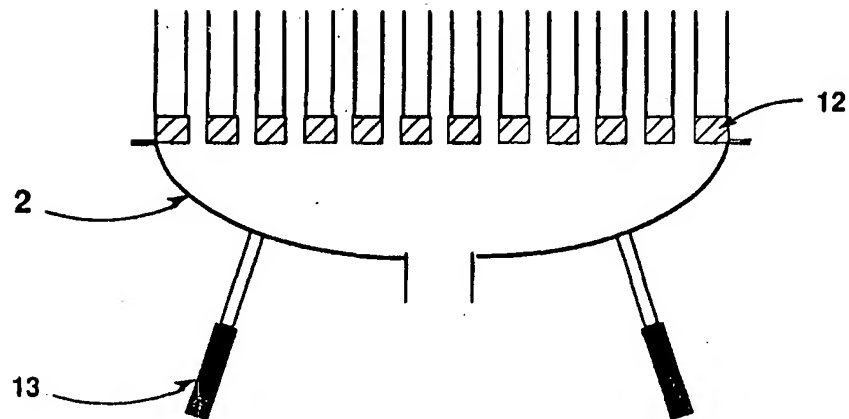
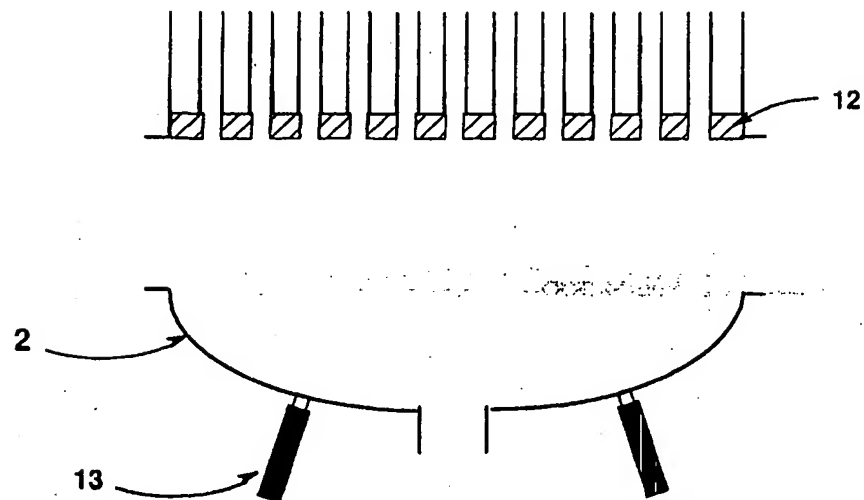
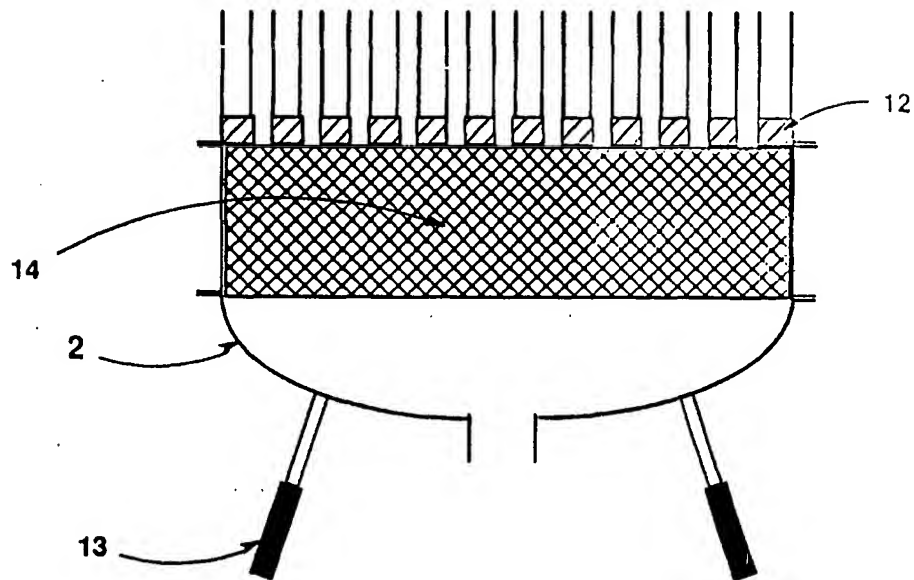


Fig. 4b



**Fig. 5**



**Fig. 6a**

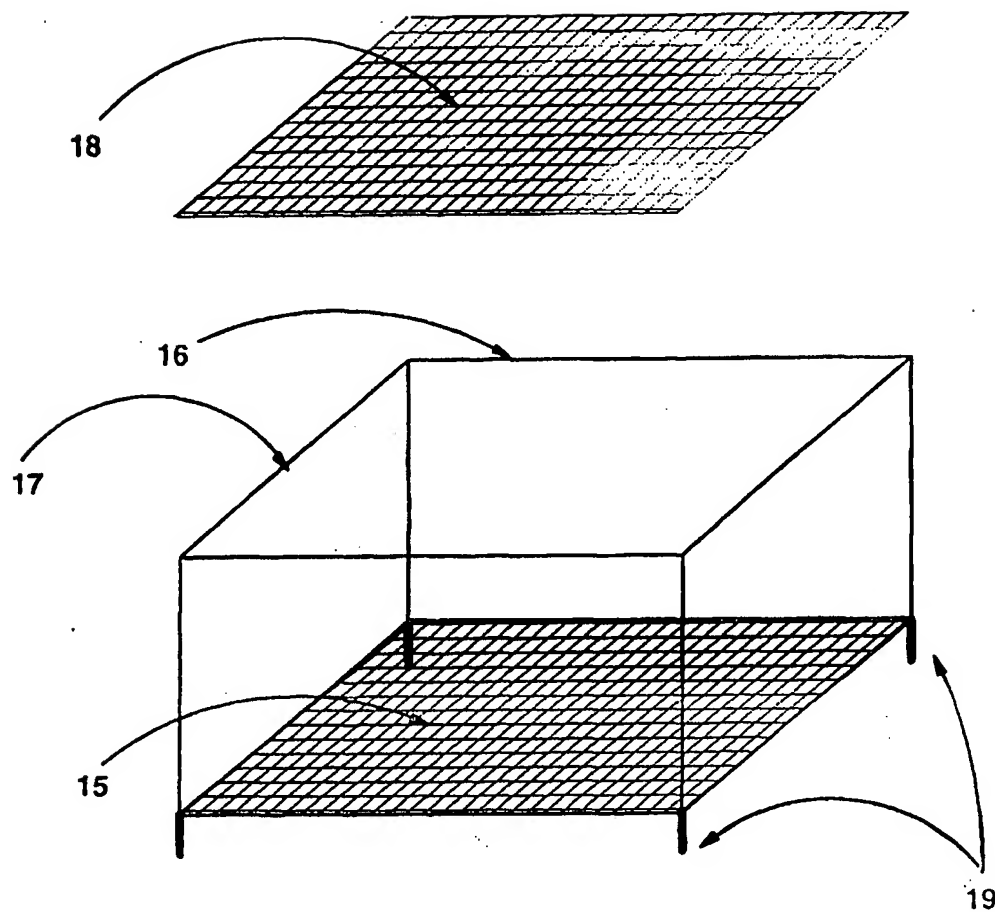


Fig. 6b

